Aus dem physiologischen Institut der Westfäl. Wilhelms-Universität, Münster i. W.
Direktor: Prof. Dr. **Rosemann.**

Die Bedeutung der Gefrierpunktserniedrigung der Milch für die Milchkontrolle.

Inaugural-Dissertation

der durch die ordentlichen Professoren der tierärztl. Hochschule in Dresden verstärkten medizinischen Fakultät zu Leipzig vorgelegt von

Leo Pins,
Tierarzt aus Dülmen i. W.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Dülmen.
Druck von Jos. Sievert.
1910.

Gedruckt mit Genehmigung der durch die ordentlichen Professoren der tierärztlichen Hochschule in Dresden verstärkten medizinischen Fakultät zu Leipzig.

Referent: Herr Ober-Medizinalrat Prof. Dr. Pusch.

Meinem lieben Vater und dem Andenken meiner teuren Mutter in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0088

Einleitung.

Nach den angestellten Ermittlungen ist in den größeren Städten die Verfälschung der Milch, wie sie in erster Linie durch Vermischung mit Wasser ausgeführt wird, vielfach an der Tagesordnung. Die Milchverwässerung bedeutet nicht nur eine Wertverminderung und somit eine Vermögensschädigung des Konsumenten, insofern als ein vollwertiges Nahrungsmittel durch ein minderwertiges ersetzt wird, sondern auch eventuell eine schwere Gesundheitschädigung, indem Keime von Krankheiten auf den menschlichen Körper übertragen werden können, wenn das zur Verfälschung der Milch verwendete Wasser irgendwie verseucht ist. Ferner ist der äußerst wichtige Umstand in Betracht zu ziehen, daß die Milch fast ausschiesslich das einzige Nahrungsmittel der Säuglinge bildet, die infolge schlechter und fehlerhafter Milch einem frühen Siechtum anheimfallen und in grosser Anzahl dahin sterben.

Mit Recht wendet daher die Polizeibehörde gegenwärtig gerade dem Milchverkauf die grösste Aufmerksamkeit zu. Was die Frage der Michkontrolle anbetrifft, so besteht die Schwierigkeit, daß sich für den Gehalt einer reinen Milch keine allgemein gültigen Durchschnittszahlen aufstellen lassen, da der Gehalt natürlicher und reiner Milch, besonders an Fett sehr verschieden ist je nach der Rasse, der Individualität einzelner Tiere, Fütterung, Pflege usw. und dabei unter Umständen durch besondere Verhältnisse, wie plötzlichen Futter- und Witterungswechsel, Brunst, Krankheit der Tiere usw. ausserordentlich beeinflußt werden kann.

Was besonders den Fettgehalt der Kuhmilch in Rücksicht auf die verschiedenen Rassen anbetrifft, so wird gewöhnlich behauptet, daß die Kühe der Rassen aus Hochebenen und Gebirgsgegenden eine fettreiche Milch geben, während Kühe der Rassen der Tiefländer mehr fettarme Milch liefern. Als Beispiel für die Gebirgsrasse sei das

Jersey-Rind angeführt, dessen Milch einen mittleren Fettgehalt von 4,5—5,5% haben soll; die Milch des Harzerrindes soll sogar 5,8% Fettstoffe aufweisen. Dagegen ist nach Jensen[1]) der mittlere Fettgehalt der dänischen Rassen wohl kaum höher anzusetzen als auf 3,2—3,4%. Auch die Milch der Holländerrasse zeigt einen ähnlich niedrigen Prozentsatz. Es ist aber nun zu erwägen, daß außer von der Rasse der Fettgehalt der unverfälschten Milch auch noch von den verschiedenen vorhingenannten andern Faktoren abhängt, die ihn unter ungünstigen Verhältnissen mehr oder minder herabzusetzen vermögen. Da nun bei der Ausübung der Milchkontrolle natürlich auf die Forderung eines Mindestfettgehaltes nicht verzichtet werden kann, so sind zur Festsetzung eines solchen die oben dargelegten Verhältnisse in gebührender Weise zu berücksichtigen.

Das Königl. Preussische Ministerium hat nun in einem Runderlaß vom 27. Mai 1899, durch welchen die Verfügung vom 28. Januar 1884 aufgehoben worden ist, darauf hingewiesen, daß eine einheitliche Regelung des Verkehrs mit Milch für das gesamte Staatsgebiet noch nicht zulässig erscheine. Da, wo ein Bedürfnis für die Regelung des Verkehrs mit Milch vorliegt, soll dieser unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse nach bestimmten Grundsätzen geregelt werden. Demgemäß hat nach der erfolgten grobsinnlichen Prüfung auf Farbe, Geruch und Geschmack als Vollmilch eine Milch zu gelten, die das spezifische Gewicht von mindestens 1,028 und einen Mindestfettgehalt von 2,7% aufzuweisen hat, als Magermilch eine solche mit einem mindesten spezifischen Gewicht von 1,032 und einem Fettgehalt von 0,15%. Proben etwaiger verdächtiger Milch sind zur genaueren Untersuchung dem Nahrungsmittelchemiker zu übergeben. Wenn behauptet wird, daß beanstandete Milch dieselbe Beschaffenheit habe, wie sie am Gewinnungsorte entnommen sei, so ist die Stallprobe vorzunehmen und zwar binnen drei Tagen zur gleichen Zeit, zu welcher die beanstandete Milch gewonnen

[1]) C. O. Jensen, Grundriss der Milchkunde und Milchhygiene, Stuttgart 1903, pag. 23.

wurde, in Gegenwart der beanstandenden Beamten. Immerhin ist der Wert der Stallprobe für die Beurteilung einer beanstandeten Milch einigermassen zweifelhaft, da eine Reihe verschiedenartiger Momente es bedingen können, daß in der Milch ein und derselben Kuh im Laufe einiger Tage nicht unerhebliche Veränderungen der Zusammensetzung der Milch eintreten können.

Die Marktkontrolle wird nun gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daß nach stattgehabter grobsinnlicher Prüfung von Polizeibeamten an Ort und Stelle des Milchverkaufs das spezifische Gewicht der Milch mittels des Laktodensimeters bestimmt wird. In der Regel beschränken sich die Polizeibeamten auf diese Art der Milchkontrolle, während eine Prüfung auf den Fettgehalt der Milch meistens unterbleibt. In den Fällen, wo diese stattfindet, kommt gewöhnlich das Feser'sche Laktoscop zur Anwendung. In einen Glaszylinder werden 4 ccm der zu prüfenden Milch gegossen. Nach Hinzufügen von soviel Wasser, bis schwarze Linien auf einem am Boden des Gefässes befindlichen Glaszapfen sichtbar werden, liest man an einer Skala den Fettgehalt in Prozenten ab.

Eine solche Milchkontrolle hat zwar den Vorzug, daß die Prüfung der Marktmilch an Ort und Stelle und schnell vorgenommen werden kann. Wenn sie auch nur eigentlich eine Vorprobe bildet, so findet doch gewöhnlich nur auf Grund des Ausfalls derselben eine weitere Untersuchung der Milch statt. Dagegen läßt diese Art der Ausführung der Kontrolle an Genauigkeit viel zu wünschen übrig. Es können daher leicht Milchverfälschungen bei Anwendung dieser Milchkontrolle unentdeckt bleiben. Denn es kann vorkommen, daß die Milch, obwohl sie unverfälscht ist, abnormer Weise ein zu geringes spezifisches Gewicht oder einen zu niedrigen Fettgehalt aufweist. Andererseits kann ein Fälscher eine Milch von hohem spezifischen oder hohem Fettgehalt verwässern bzw. entfetten und zwar bis zu einem Grade, wie ihn die behördliche Milchkontrolle als äußerste Grenze vorschreibt, ohne überhaupt in Verdacht zu kommen

Ferner kann in doppelter Hinsicht eine Verfälschung der Milch stattfinden, indem der Fälscher dieselbe zunächst entrahmt, wodurch natürlich das spezifische Gewicht erhöht wird. Darauf wird soviel Wasser zugesetzt, bis das für Vollmilch vorgeschriebene spezifische Gewicht wieder erreicht ist. Da nun gewöhnlich, wie schon vorhin bemerkt, nur das spezifische Gewicht von den untersuchenden Polizeibeamten geprüft wird, während die Prüfung auf den Fettgehalt in der Regel unterbleibt, wird eine so vorgenommene Fälschung nicht erkannt.

Bei einer in dieser Weise ausgeübten Milchkontrolle besteht daher die Möglichkeit, daß ein Unschuldiger in den Verdacht der Milchverfälschung kommt und dabei Unannehmlichkeiten ausgesetzt ist, während der wirkliche Fälscher ungehindert seine Milch verfälschen kann und der verdienten Strafe entgeht. Es liegt daher nicht nur im Interesse des Konsumenten, sondern auch im Interesse des ehrlichen Produzenten bzw. Verkäufers, daß eine behördliche Milchkontrolle zur Anwendung gelangt, die ihn vor solchen Unannehmlichkeiten schützt.

Ueber den Wert der Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Fettgehaltes der Milch für die öffentliche Milchkontrolle hat Fuchs[1]) Untersuchungen angestellt, die ihn zu folgenden Schlußfolgerungen veranlaßt haben:

Die Angaben in den einzelnen Lehrbüchern der Hygiene inbetreff des spezifischen Gewichts von guter, unverfälschter Marktmilch in der Höhe von 1,029 bis 1,034 resp. 1,033 und der Rahmmenge von 10 bis 14%, inbetreff des spezifischen Gewichts von abgerahmter Milch in der Höhe von 1,0335 bis 1,0365 sind nicht für jeden Ort maßgebend.

In Greifswald muß auf Grund dieser Untersuchungen im Falle eines gerichtlichen Vorgehens gegen einen Milchverkäufer das spezifische Gewicht von Vollmilch mindestens bis auf 1,0273 und die Rahmmenge bis auf 5% herabgesetzt werden."

---

[1]) Fuchs, über marktpolizeiliche Milchuntersuchungen, Diss. Greifswald 1899.

Was die Genauigkeit und Brauchbarkeit der geschilderten Untersuchungsart anbetrifft, so macht auf Grund seiner Versuche Fuchs gegen dieselbe starke Zweifel geltend, da die Grenzen vom spezifischen Gewicht der Vollmilch und vom Prozentsatz der Rahmmenge für Greifswald so herabgesetzt werden müßten, daß ein Milchverkäufer, der das persönliche Glück habe, gute Milch von einem Gute zu erhalten, grobe Fälschungen vornehmen könne, ohne auf Grund dieser Untersuchungsweise gerichtlich belangt werden zu können.

Unter diesen Umständen wäre es von großem Vorteil für die Milchkontrolle, eine verhältnißmässig leicht und rasch ausführbare Methode zur Verfügung zu haben, die eine Sicherheit für die jeweilige Unverfälschtheit der Milch böte. Als ein solches Verfahren, wenigstens was die Erkennung des Verwässerns der Milch anbetrifft, ist in den beiden letzten Jahrzehnten von einer Anzahl von Forschern die Gefrierpunktsbestimmungsmethode oder die Kryoskopie bezeichnet worden.

Die theoretischen Grundlagen der Gefrierpunktsbestimmungsmethode.

Schichtet man auf die konzentrierte Lösung eines Salzes vorsichtig destilliertes Wasser, so beginnt alsbald das Salz in die Höhe zu steigen und sich in dem destillierten Wasser zu verbreiten. Diese Bewegung hört erst dann auf, nachdem ein gleichmässiger Austausch der Salzteilchen in der gesamten Flüssigkeit stattgefunden hat. Trennt man die Lösung von dem reinen Lösungsmittel durch eine semipermeable Wand, d. h. eine Wand, die wohl für das Lösungsmittel, also in diesem Falle das destillierte Wasser, durchlässig ist, aber nicht für den gelösten Stoff, so wird die Bewegung der Salzteilchen gehemmt. Diese üben nun auf die Wand einen meßbaren Druck aus, den man als osmotischen Druck bezeichnet.

Nach van 't Hoff's[1]) Theorie der Lösungen verhält sich nun in einer Lösung der gelöste Stoff wie ein Gas. Es übt ein in einem bestimmten Raumteile Wasser gelöster Stoff denselben osmotischen Druck aus, den er als Gasdruck ausüben würde, wenn er bei Abwesenheit des Wassers den gleichen Raum als ein Gas erfüllte. In analoger Weise gelten sämtliche Gasgesetze für die Lösungen, wobei man an Stelle des Gasdruckes den osmotischen Druck setzt. Es kämen demgemäss folgende Gesetze in Betracht:

1. Boyle-Mariotte-van 't Hoff:

Bei konstanter Temperatur ist der osmotische Druck einer Lösung der Konzentration derselben proportional.

2. Gay-Lussac-van 't Hoff:

Bei gleichbleibender Konzentration wächst der osmotische Druck mit der Temperatur der Lösung und zwar für jeden Grad der Temperatursteigung um 1/273.

---

[1]) van 't Hoff, die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen.
Zeitschr. f. physik Chemie 1887. Bd. I. pag. 481, cit. nach Hamburger, Osmotischer Druck und Jonenlehre in den medizinischen Wissenschaften. Bd. I. Wiesbaden 1902.

3. Avogadro-van 't Hoff:

Der osmotische Druck ist unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes und allein bedingt von der Zahl der in der Lösung befindlichen Moleküle.

Bei diesem letzten Gesetz ist jedoch noch folgendes zu berücksichtigen: Nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius[1]) werden in wässriger Lösung die Elektrolyte (Salze, Säuren und Basen) durch den Vorgang des Lösens in ihre Jonen, d. h. in elektrisch positiv und negativ geladene Moleküle dissoziiert. Für die Höhe des osmotischen Druckes haben nun die einzelnen Jonen dieselbe Bedeutung, wie die ungespaltenen Molekühle. Der osmotische Druck einer Lösung eines Elektrolyten ist daher wesentlich höher, als sich bei der Rechnung auf Grund des Molekulargewichts ergeben würde. Löst man z. B. Kochsalz in Wasser, so ist bei starker Verdünnung, bei der die Dissoziation annährend alle Na Cl Moleküle betrifft, der osmotische Druck der Lösung doppelt so groß, als sich nach dem Molekulargewicht berechnen würde, weil aus je einem Molekül Na Cl zwei für den osmotischen Druck ebenso wirksame Jonen (Na, Cl) entstehen. Diese Dissoziation ist um so größer, je stärker die Verdünnung ist, jedoch werden die Elektrolyte auch bei einer sehr starken Verdünnung der Lösung nicht vollständig dissoziiert.

Durch direkte Messungen des osmotiscken Druckes wies Pfeffer[2]) auf experimentellem Wege die Richtigkeit der van 't Hoff'schen Theorie nach.

Eine direkte Bestimmung des osmotischen Druckes ist jedoch sehr umständlich und praktisch nicht zu verwerten. Die Pfeffer'sche Methode z. B. erfordert für eine Bestimmung einen Zeitraum von mehreren Tagen, und außerdem ist sie nur für wenige Stoffe verwendbar. Es ist daher von

---

[1]) Arrhenius, Ueber die Dissoziation der im Wasser gelösten Stoffe. Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. I. pag. 630. cit. n. Hamburger, Osmotischer Druck und Jonenlehre in den medizinischen Wissenschaften, Bd. I. Wiesbaden 1902.

[2]) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877. cit. n. Hamburger, Osmotischer Druck und Jonenlehre in den medizinischen Wissenschaften. Bd. I. Wiesbaden 1902.

großer praktischer Bedeutung, daß man den osmotischen Druck nach einer indirekten Methode, nämlich der Methode der Gefrierpunktsbestimmung festellen kann, bei der die Nachteile der direkten Bestimmung gänzlich vermieden werden. Während die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes darin besteht, die wasseranziehende Kraft einer Lösung festzustellen, findet die indirekte Bestimmung in der Weise statt, daß die Kraft gemessen wird, welche erforderlich ist, das Wasser von dem gelösten Stoff zu trennen. Diese letztere Kraft ist der ersteren, nämlich der wasseranziehenden Kraft, vollständig gleich.

Läßt man eine wässrige Lösung frieren, so friert reines Wasser aus, wird also von den gelösten Stoffen getrennt. Der Gefrierpunkt einer Lösung muß daher niedriger liegen als der Gefrierpunkt des reinen Wassers, da der gelöste Stoff der Eisbildung einen Widerstand entgegensetzt, den zu überwinden eine größere Arbeit geleistet, d. h. mehr Wärme entzogen werden muß. Die Differenz zwischen dem Gefrierpunkt einer Lösung und dem Gefrierpunkt des reinen Wassers wird Gefrierpunktserniedrigung genannt und mit $\triangle$ bezeichnet. Die Gefrierpunktserniedrigung ist dem osmotischem Drucke direkt proportional; man kann aus der Gefrierpunktserniedrigung die Höhe des osmotischen Druckes berechnen. Meistens unterläßt man jedoch diese Umrechnung und gebraucht die Gefrierpunktserniedrigung ohne weiteres als indirekten Ausdruck für die Höhe des osmotischen Drucks. Raoult[1]) stellte fest, das eine wässrige Lösung, die ein Grammmolekel Substanz in einem Liter Lösung enthält, eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,85° C hat. Doch ist natürlich bei der Lösung von Elektrolyten die Dissoziation in der oben erwähnten Weise zu berücksichtigen. Ein Grammmolekel Na Cl in einem Liter Lösung ergibt daher eine Gefrierpunkserniedrigung von nicht 1,85° C, sondern fast doppelt so viel.

---

[1]) Raoult, Compt. rend. 87 pag. 167, cit. n. Hamburger, Osmotischer Druck u. Jonenlehre in den medizinischen Wissenschaften Bd. I. Wiesbaden 1902.

Es ergibt sich hier die wichtige Tatsache, daß Körper von großem Molekulargewicht bei gleicher Konzentration viel weniger auf den osmotischen Druck und die Gefrierpunkserniedrigung wirken als kleinmolekülige Körper. So z. B. hat Eiweis ein sehr großes Molekulargewicht, hat also fast gar keinen Einfluß auf den osmotischen Druck.

Für die Gefrierpunktserniedrigung der Milch kommen nur die gelösten Stoffe in Betracht. Das Fett befindet sich in suspendierter Form in der Milch, ist folglich ohne jeden Einfluß auf den osmotischen Druck. Schwankungen des Fettgehaltes sind daher irrelevant für den osmotischen Druck der Milch. Das Eiweiß kommt schon wegen seines großen Molekulargewichts nicht in Betracht. Von Wichtigkeit sind also nur der Milchzucker und die Salze.

Jeder Wasserzusatz zur Milch bedingt natürlich sofort eine Konzentrationsänderung der zuletzt genannten Stoffe, nämlich des Milzuckers und der Salze, und da dies durch die geringere Gefrierpunktserniedrigung festzustellen sein muss, so ergibt sich ohne weiteres, daß mit Hilfe dieser Methode eine Verfälschung der Milch durch Wasserzusatz leicht nachzuweisen ist. Voraussetzung ist allerdings, daß die Gefrierpunktserniedrigung der unverfälschten Milch eine konstante ist oder nur sehr geringe Schwankungen aufweist.

Historischer Ueberblick über die bisherigen Resultate der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der Milch.

Dreser[1]) war wohl der erste, der im Jahre 1892 gelegentlich seiner kryoskopischen Studien der Diurese die Gefrierpunktserniedrigung der Milch zu 0,55° bis 0,57° fand und hierbei die Entdeckung machte, daß sie mit der des Blutserums (0,56°) übereinstimmte.

Beckmann[2]) fand 2 Jahre später für normale Kuhmilch eine konstante Gefrierpunktserniedrigung $\triangle$ = 0,54°—0,58°. Nach Beckmann ändert sich die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Milch proportional der Konzentration, sinkt also beim Verdünen mit gleichviel Wasser auf die Hälfte. Ein Wasserzusatz von 10% zur Milch ändert den Gefrierpunkt um 0,055° C. An einer anderen Stelle[3]) bezeichnet er als äußerste Grenzwerte bei im Sommer vorgenommen Messungen $\triangle$ 0,532° und 0,580°, während im Winter bei Trockenfütterung der Tiere die Erniedrigung der Milch bis zu 0,586° steigt. Er stellt für Verdünnungen mit Wasser folgende Werte auf: Bei 10% Wasser 0,528°, bei 20% 0,469°, bei 30% 0,410°, bei 40% 0,351°.

Wie Beckmann findet auch sein Schüler Jordis[4]) als Mittel der Gefrierpunktserniedrigung der Milch $\triangle$ gleich 0,554°. Dann prüft er den Einfluß von Conservierungsmitteln, die der Milch zu 1% zu gefügt sind. Er findet, daß bei Zusatz von Borax eine um 0,160° größere Erniedrigung (0,685°) eintritt als bei normaler Milch (0,525°); bei Anwendung von Natr. bicarbonic. stellt er eine Zunahme von 0,415° fest (0,525° : 0,940°). Bei Wasserzusatz zur Milch ist nach Jordis die Gefrierpunktserniedrigung dem

---

[1]) Dreser, Ueber Diurese und ihre Beeinflussung durch pharmakologische Mittel. Arch. f. exper. Pathologie u. Pharmakologie 1892. Bd. 29. pag. 303 ff.

[2]) Beckmann, Beitrag zur Milchanalyse. Milchztg. 23 pag. 703.

[3]) Beckmann, Ueber die Anwendung neuer physikalischer Methoden zur Beurteilung der Milch. Forschungsber. über Lebensmittel und ihre Bezieh. z. Hygiene. 2 pag. 367—382 Ref. Jahresb. ü. Tierchemie 1897 pag. 293.

[4]) Jordis, Ueber Milchanalyse. Diss. Erlangen 1894.

Wasserzusatz direkt proportional. Mit der Zunahme der Acidität der Milch vergrößert sich auch der Wert für die Gefrierpunktserniedrigung, indem die letztere schon am dritten Tag das Maximum erreicht. 1. Tag $\triangle$ = 0,554°, 2. Tag $\triangle$ = 0,669°, 3. Tag $\triangle$ = 0,754°, 4. Tag $\triangle$ = 0,735°. Seine Untersuchungen faßt Jordis in folgendem Resultat zusammen: „Die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Milch gegen Wasser gestattet einen Rückschluss auf die Beschaffenheit derselben".

In Uebereinstimmung mit Dreser macht Winter[1]) auf den annähernd gleichen osmotischen Druck des Blutserums und der Milch aller von ihm untersuchten Tiere aufmerksam. Er bestimmt die Gefrierpunktserniedrigungen der Milch von verschiedenen Tierspezies und erhält folgende nur in sehr engen Grenzen schwankende Werte: Kuhmilch $\triangle$ = 0,55°—0,57°, Frauenmilch $\triangle$ = 0,55°, Ziegenmilch $\triangle$ = 0,57°, Eselinnenmilch $\triangle$ — 0,55°. Zusatz von Wasser verkleinert den Wert der Gefrierpunktserniedrigung in regelmäßiger Weise, weshalb Winter das Verfahren besonders für die Milchkontrolle geeignet hält. Die Sterilisation scheint die Gefrierpunktserniedrigung nicht zu beeinflussen, dagegen wohl die spontane Zersetzung der Milch. Diese hat deutlich nach 24 Stunden eine Vergrößerung des Wertes der Gefrierpunktserniedrigung zur Folge, besonders im Sommer; dabei kann in vier bis fünf Tagen die Gefrierpunktserniedrigung bis zu 0,80° ansteigen. Im Gegensatz zu der großen Konstanz der Gefrierpunktserniedrigung der Milch zeigen die Werte für das spezifische Gewicht und auch für den festen Rückstand große Differenzen. Die gleichzeitig vorgenommenen Messungen ergeben z. B. für Kuhmilch ein spezifisches Gewicht von 1,0293—1,0394, einen festen Rückstand von 11,10—16,10 g auf hundert ccm Milch. Regelmäßige Beziehungen zwischen den Schwankungen des osmotischen Druckes und des spezifischen Gewichts

---

[1]) Winter, Température de congélation des liquides de l'organisme application à l'analyse du lait. Compt. rend. 121. 1895 pag. 696—698.

oder Trockenrückstandes treten in den Bestimmungen von Winter nicht hervor.

Im Gegensatz zu Winter bestreiten Bordas und Génin[1]) die Konstanz des Gefrierpunktes der Kuhmilch und zwar auf Grund ihrer Untersuchungen, welche Schwankungen von 0,44°—0,56° ergeben. Ebenso verschieden wird auch der Gefrierpunkt für die Molken gefunden. Bordas und Génin bezeichnen die Kryoskopie in ihrer Bedeutung für die Milchkontrolle nur als gleichwertig mit der Bestimmung des spezifischen Gewicht und der Trockensubstanz und allein ausgeführt für wenig sicher.

„Car les trois déterminations sont de même valeur, c'est — à — dire aussi peu sûres que l'autre, quand elles sont employées seules."
„La cryoscopie appliquée à la recherche du mouillage ne nous paraît ni simple ni sûre."

Nach dem Urteil dieser Autoren würde es also nicht möglich sein, einen Zusatz von Wasser zur Milch mit ausreichender Sicherheit zu erkennen.

Diesen Befunden stellt darauf Winter[2]), indem er an der Konstanz des Gefrierpunktes festhält, seine neuen an Kuhmilch vorgenommenen Bestimmungen entgegen, welche Werte von 0,54° bis 0,57° aufweisen.

Dies veranlaßt Bordas und Génin[3]) wiederum, weitere Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung der Milch zu machen, und sie finden jetzt zwischen 0,512° und 0,529° schwankende Werte, die zwar eine sehr große Konstanz darstellen, jedoch von dem von Winter angegebenen Mittelwerte 0,55° noch ziemlich weit entfernt sind. Berücksichtigt man ferner, daß die Gefriermethode das Abrahmen der Milch nicht anzeigt, und daß man durch Zusatz von Zucker oder Salzen den durch Wässerung der Milch

---

[1]) Bordas und Génin, Sur le point de congélation du lait de vache. Compt rend. 123, 1896. pag. 425—427.

[2]) Winter, Du point de congélation. Réponse à une note de Bordas et Génin. Compt. rend. 123, 1896. pag. 1298.

[3]) Bordas et Génin, Sur l'emploie de l' eryoscopie dans l' analyse du lait. Réponse à une note de Winter. Compt. rend. 124, 1897. pag. 508.

gesunkenen Wert für die Gefrierpunktserniedrigung wieder steigern kann, so erscheint nach Bordas und Génin der exklusive Gebrauch der Kryoskopie für die Kontrolle der Milch ungeeignet.

In einer Erwiderung hierauf billigt Winter[1]) keineswegs der Gefriermethode bei der Kontrolle der Milch die ausschliessliche Anwendung zu, sondern empfiehlt sie nur zum einfachen Nachweis der Wässerung. Im Uebrigen sieht er in den von Bordas und Génin mitgeteilten Zahlen eine Bestätigung für eine relative Konstanz des Gefrierpunktes der Milch. Die verschiedenen Abweichungen schreibt Winter dem Gebrauch verschiedener Thermometer zu.

Ponsot[2]) führt einen Teil der Differenzen, welche Bordas und Génin einerseits und Winter andererseits bei ihren Versuchen erhielten, auf ungenaues Arbeiten zurück. Im Uebrigen hält Ponsot die Kryoskopie ungeeignet zum Nachweis von Milchverwässerungen, da solche in einem Grade von 4—5% nicht festgestellt werden können. An einer andern Stelle[3]) bespricht Ponsot die Resultate Hamburgers, die mit denen von Winter übereinstimmen, während er andere Resultate erhalten hat. Nach Ponsot ist die höchste Stelle, welche bei den einzelnen Bestimmungen des Gefrierpunktes von der Quecksilbersäule erreicht wird, zu ermitteln und nicht der Mittelwert der Gefrierpunktsbestimmungen.

Hamburger[4]) findet als Grenzwerte für die Gefrierpunktserniedrigung der Kuhmilch 0,551° und 0,574° und als Mittelwert 0,561°. Seine Versuche zeigen, daß die Abendmilch gewöhnlich einen etwas größeren osmotischen Druck

---

[1]) Winter, Observation concernant la température de congélation du lait. Réponse d'une note de Bordas et Génin Compt. rend. 124, 1897. pag. 777.

[2]) Ponsot, Sur la cryoscopie du lait et des liquides de l'organisme. Bull. de la soc. chim. de Paris 17, 1897 pag. 757—760

[3]) l. c. pag. 840—41.

[4]) Hamburger, Osmotischer Druck und Jonenlehre in den mediz. Wissenschaften. B. 2. Wiesbaden 1904 pag. 448 ff. Hamburger, Die Gefrierpunktsbestimmung der Milch als Mittel zur Endeckung und quantitativen Bestimmung von Wasserzusatz. Zeitschr. für Fleisch- u. Milchhygiene 6 1896 pag. 167.

aufweist als die Morgenmilch, und auch daß die Gefrierpunktserniedrigung der am Ende des Melkens gewonnenen Milch stets etwas größer ist als der im Anfang entnommenen. Hamburger schreibt dies dem Umstande zu, daß die zuletzt gemolkene Milch, stets fettreicher ist als die vorher erhaltene Milch, indem er annimmt, daß gleichzeitig mit dem Rahm auch viele osmotisch wirksame Stoffe in der Milch aufsteigen. Hiermit stimmt dann auch die von Hamburger ferner festgestellte Tatsache überein, daß Vollmilch eine etwas größere Gefrierpunktserniedrigung aufweist, als die aus ihr gewonnene Magermilch. Bei der großen Genauigkeit der Methode, welche Unterschiede von 0,01° mit Leichtigkeit erkennen läßt, glaubt Hamburger schon einen Wasserzusatz in Stärke von nur 3% zur Milch erkennen zu können.

Die Untersuchungen van der Laan's[1]) ergeben als mittlere Gefrierpunktsdepression der Kuhmilch $\Delta = 0{,}572°$, wobei Schwankungen von 0,556°—0,583° zu Tage treten. Die gleichzeitig vorgenommenen Bestimmungen des spezifischen Gewichts zeigen keine Beziehungen zum osmotischen Druck der Milch. Bei Zusatz von 10% Wasser zur Milch sieht van der Laan eine Veränderung von mehr als 10% in der Gefrierpunkserniedrigung eintreten. Es sei hier die Tabelle mit den von van der Laan für die einzelnen Verdünnungen gefundenen Mittelwerte angeführt:

Ungewässerte Milch	=	0,573°
Zusatz von 10%	Wasser	=	0,510°
„ „ 20%	„	=	0,450°
„ „ 30%	„	=	0,391°
„ „ 40%	„	=	0,333°.

Nach Carlinfanti[2]) schwankt die Gefrierpunktserniedrigung der Milch zwischen 0,55° und 0,59°, wobei Jahreszeit, Periode des Säugens usw. Einfluss auf denselben haben, dagegen nicht die Menge des Fettgehalts oder des

[1]) van der Laan, Chemisch-physische Onderzoekingen der Melk. Diss. Utrecht 1896.

[2]) Carlinfanti, La crioscopia appliata all analisi dei latti. Gaz. chim. ital. 27. I. pag. 460—66. Ref. Jahresber. ü. Tierchemie 27 1898 pag. 268.

Eiweißes in der Milch. Ein Zusatz zur Milch von einer 9%igen Milchzuckerlösung ($\triangle = 0{,}58^0$) ändert den Gefrierpunkt der Milch nicht. Ferner wird nach Carlinfanti für einen Zusatz von 10% Wasser die Gefrierpunktserniedrigung um $0{,}05^0$—$0{,}065^0$ herabgesetzt.

Koeppe[1]) findet als Mittel von 11 Untersuchungen von Mischmilch, der Milch von ca. 50 Kühen, also als Mittel von ca. 550 Milchproben für die Gefrierpunktserniedrigung der Milch $\triangle = 0{,}562^0$. In Uebereinstimmung mit Hamburger erklärt auch Koeppe auf Grund seiner Untersuchungsresultate, daß innerhalb des tierischen Organismus, die verschiedenen Körperflüssigkeiten in Bezug auf den osmotischen Druck im Gleichgewicht stehen.

G. Abati und B. Sohn[2]) haben als Resultate für die Gefrierpunktsernidrigung der Milch $\triangle = 0{,}54$—$0{,}57^0$ gefunden.

Nach Lam[3]), der vor der Anwendung der Gefriermethode das Fett durch Centrifugieren abscheidet, beträgt die Gefrierpunktserniedrigung der Milch im Mittel von 150 Proben frischer Milch $\triangle = 0{,}56^0$. Die Fütterungsweise der Tiere ist nach Lam ohne Einfluß auf den osmotischen Druck, indem Lam bei Milch von drei verschiedenen Ställen das Jahresmittel von je 50 Proben gleich findet. ($0{,}567^0$, $0{,}567^0$ und $0{,}568^0$).

Hotz[4]) bezeichnet als mittlere Gefrierpunktserniedrigung von Mischmilch $\triangle = 0{,}557^0$, von Einzelmilch $\triangle = 0{,}551^0$. Er untersucht das Verhalten der Gefrierpunktserniedrigung unter verschiedenen Bedingungen. Nach Hotz ist das Abrahmen der Milch ohne Einfluß auf die Gefrierpunktserniedrigung. Ferner weist Hotz nach 45 minutenlangem Kochen der Milch im geschlossenen Gefäß eine deutliche Abnahme der Gefrierpunktserniedrigung nach und zwar

---

[1]) Koeppe, Physikalische Chemie in der Medizin. Wien. 1900 pag. 99.

[2]) G. Abati und B. Sohn, Physikalische Eigenschaften der Kuhmilch. Milchztg. 1899. pag. 177.

[3]) Lam, Ueber Milchanalyse. Pharm. Weekblad v. Nederl. 35 Nr. 50. Refer. Zeitschr. ü. Nahrungs- u. Genussmittel. 1899 pag. 8.

[4]) Hotz, Physikalisch-chemische Untersuchungen über Kuhmilch. Diss. Zürich 1902.

um 0,01°—0,024°. Die Labgerinnung bewirkt keine Aenderung des osmotischen Druckes, dagegen ist die Säuerung von großem Einfluß. Die Angaben von Jordis über das Verhalten der Säuerung zur Gefrierpunktserniedrigung der Milch hat Hotz zur Hauptsache bestätigt; von einer maximalen Größe der Gefrierpunktserniedrigung am dritten Tage ist aber hier nicht die Rede, da im Gegenteil nach 11 Tagen die Gefrierpunktserniedrigung immer noch angewachsen ist im Vergleich zu den früheren Messungen.

Nagelschmidt[1]) sucht durch künstliche Steigerung des osmotischen Druckes des Blutes die Beziehungen zwischen Blutserum und Milch zu erforschen, indem er bei einer Ziege nach längerer Karenzzeit Salzfütterungsversuche anstellt und vor und während des Versuches den Gefrierpunkt von Blutserum und Milch verschiedene Male bestimmt. Dabei erweist sich, daß nach der Salzaufnahme per os die Gefrierpunktserniedrigung von Blutserum, wie auch von Milch gleichzeitig ansteigt. Daraus schließt Nagelschmidt: „Darnach scheint es berechtigt, die molekulare Concentration der Milch eines Tieres auch bei künstlicher Veränderung der molekularen Concentration der Gewebsflüssigkeiten als Indikator für die zur selben Zeit vorhandene molekulare Concentration des Blutes desselben Tieres zu betrachten."

Parmentier[2]) allein, sowie auch in Gemeinschaft mit Winter gibt die Gefrierpunktserniedrigung der Milch von verschiedenen Tierarten von 0,54°—0,57°, im Mittel auf 0,55° an. Die Gefrierpunktserniedrigung der Milch vergrößert sich beim Sieden durch Wasserverlust, ferner bei Zusatz von verschiedenen Konservierungsmitteln zur Milch und durch spontane Veränderung der Milch, da durch die

---

[1]) Nagelschmidt, Ueber alimentäre Beeinflussung des osmotischen Druckes des Blutes bei Mensch und Tier. Zeitschr. f. klin. Medizin 42. 1901. pag. 271.

[2]) Parmentier, La cryoscopie du lait et l' application. Presse médic. 1903 Bull. de la soc. médic. des Hopitaux 1903. Ref. Ber. ü. Tierchem. 1904 pag. 310.

Winter et Parmentier, La cryoscopie du lait. Revue génér. 3 pag. 193. Ref. Ber. ü. Tierchem. 1905.

Spaltung des Milchzuckers die Zahl der gelösten Moleküle sich vermehrt. Lokale Entzündungen bewirken zuweilen eine höhere Gefrierpunktsdepression der Milch. Parmentier findet bei Entzündung des Euters Werte von 0,555°, 0,56°, 0,62° und einmal sogar 0,86°. Die einige Stunden nach dem ordnungsmäßigen Melken frischgewonnene Milch einer stark abgemagertern tuberkulösen Kuh weist eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,48° auf; einige Tage später zeigt die zur gewohnten Zeit gemolkene Milch morgens ein $\triangle = 0{,}51°$ und abends ein $\triangle = 0{,}55°$. Durch Centrifugieren entrahmte frische Milch hat denselben Gefrierpunkt wie die entsprechende Vollmilch, ebenso die im geschlossenen Gefäß sterilisierte Milch.

In Uebereinstimmung mit den Angaben von Parmentier finden L. Nencki und T. Podczaski[1]) für Kuhmilch $\triangle$ — 0,55°—0,56° und zwar unabhängig von Rasse, Alter, Nahrung und Melkzeit. Ein Zusatz von 1,25 g Natriumbicarbonat zu 1 l Milch steigert die Depression des Gefrierpunktes auf 0,61°, ein Zusatz von 2 ccm Formalin zu der gleichen Milchmenge auf 0,63°.

Jacoangeli[2]), der seine Versuche an zahlreichen stets draussen weidenden Kühen der römischen Campagna vorgenommen hat, erhält folgende Resultate: Das Mittel der Gefrierpunktserniedrigung beträgt 0,581°, wobei der Durchschnitt im Sommer (0,583°) den im Winter (0,579°) um etwas übersteigt. Die Abendmilch zeigt ein höheres $\triangle$ als die Morgenmilch (0,582° und 0,579°). Der Durchschnittswert des Gefrierpunktes der von jungen Kühen stammenden Milch im Stadium der grössten Milchproduction ist geringer als der Milch sogenannter ermüdeter Kühe.

Schnorf[3]) untersucht die Milch aus den einzelnen

---

[1]) L. Nencki und T. Podczaski, Ueber die Kryoskopie der Milch. Gazeta Lekarska 38. 431. Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1903 pag. 1139.

[2]) Jacoangeli, Ueber den Gefrierpunkt der Kuhmilch Boll. dell. real. Accad. Medica di Roma. 29 pag. 89 — 106 Ref. Jahresber. ü. Tierchemie 1904. Pag. 352.

[3]) Schorf, Physikal.-chemische Untersuchungen physiologischer u. pathologischer Milch. Diss. Zürich 1904.

Eutervierteln ($\triangle$ = 0,550°—0,559°) und kommt zu folgendem Resultat: „Die Verhältnisse, welche den osmotischen Druck bedingen, sind in der Milch einzelner Euterviertel annähernd konstant. Wenn auffällige Verschiedenheiten auftreten, so bestehen sie gleichzeitig in der Milch beider Vorder- oder beider Hinterviertel". Kolostrummilch zeigt durchweg höhere Werte als normale und variiert von 0,549°—0,595°, wobei die Gefrierpunktserniedrigung unmittelbar nach dem Partus dem osmotischen Druck normaler Milch entspricht, dann ansteigt, um wieder nach vier bis sieben Tagen bei der Norm anzu- gelangen. Einen deutlichen Einfluss auf die Gefrierpunktserniedrigung der Milch findet Schnorf durch das Eintreten der Brunst. Die nach den ersten Brunsterscheinungen gemolkene Milch zeigt oft eine Zunahme bis $\triangle$ = 0,575°, bei sonst $\triangle$ = 0,555°. Bei lokalen Erkrankungen des Euters stellt Schnorf im allgemeinen sehr hohe Werte für die Gefrierpunktserniedrigung der Milch fest, und zwar 0,565°—0,810°. Die Milch einer Kuh mit Diabetes verhält sich wie normale Milch. Schnorf hält die Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch für eine wesentliche Stütze bei der Marktkontrolle.

Auch Guiraud und Laserre[1]) bestätigen die erhöhte Gefrierpunktsdepression der Milch euterkranker Kühe und finden eine Gefrierpunktserniedrigung $\triangle$ = 0,59° und 0,60°, während sie als Gefrierpunktserniedrigung der normalen Milch 0,55°—0,56° bezeichnen.

Bomstein[2]) hat den den verschiedenen Werten der Gefrierpunktserniedrigung entsprechenden Wässerungsgrad der Milch einerseits berechnet, andererseits die Werte der Gefrierpunktserniedigung der in einem bestimmten Verhältnis gewässerten Milch bestimmt und hat gefunden, dass sich

---

[1]) Guiraud und Laserre, Sur l'influence qu' exerce l' état de santé du galactifère sur le point de congélation du lait. Compt. rend. 139. 1904. Ref. Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- und Genussmitteln. 1906.

[2]) Bomstein, Die Kryoskopie der Milch und ihre praktische Bedeutung. Russki Wratsch 1901. pag. 90—92 Zeitschr. für Unters. v. Nahrungs- und Genussmitteln. 10 pag. 617.

die berechneten Grössen decken. Die Gefrierpunktserniedrigung der Milch beträgt nach Bomstein 0,55—0,57°.

Villejean[1]), nach dem die Gefrierpunktserniedrigung der Milch zwischen 0,53 und 0,57° schwankt, hält die Gefriermethode nicht für geeignet für die Bestimmung der Verfälschung der Milch. Denn da das Fett nur aufgeschwemmt und nicht gelöst in der Milch vorkomme, gebe die Kryoskopie auch keine Auskunft über eine etwaige Entrahmung und dadurch über den Nährwert der Milch.

Allemann[2]) hat für die Gefrierpunktserniedrigung der Kuhmilch △ = 0,540° 0,587° gefunden, im Mittel △ = 0,571°. Da der Gefrierpunkt allein von den Elektrolyten abhängig ist und diese in ziemlich konstantem Verhältnis in der Milch vorkommen, so ist auch der Gefrierpunkt derselben ziemlich konstant. Relativ kleine Mengen zugesetzten Wassers sind leicht nachzuweisen, doch sind dabei der Säuregrad und die eventuelle Anwesenheit von Konservierungsmitteln zu berücksichtigen.

Nach Barthel[3]) beträgt die Gefrierpunktserniedrigung der Kuhmilch △ = 0,55°—0,57°. Ein Zusatz von 10% Wasser zur Milch ist leicht nachweisbar.

Nach Lajoux[4]) variiert die Gefrierpunktserniedrigung normaler Kuhmilch von 0,54°—0,58°, beträgt jedoch meistens 0,55°. Lajoux erklärt den osmotischen Druck der Milch für unabhängig von der Art der Nahrung und der Rasse. Spezifisches Gewicht und Fettgehalt der Milch stehen in keiner Beziehung zur Gefrierpunktserniedrigung.

---

[1]) Villejean, Étude critique et expérimentale sur la cryoscopie du lait. Thèse de Paris 1905 pag. 116 Ref. Jahresber. ü. Tierchemie 1906. 18. pag. 231.

[2]) O. Allemann, Beitrag zur kryoskopischen Milchuntersuchung. Landwirtsch. Jahrbuch der Schweiz 1905 Ref. Jahresber. ü. Tierchemie 1907. pag. 209.

[3]) Chr. Barthel, Benutzung der Kryoskopie der Milch zum Nachweis des Wasserzusatzes. Revue génér. du lait. 4 pag. 505. ff. Ref. Jahresber. ü. Tierchemie 1906 pag. 231.

[4]) Lajoux, Sur l'analyse chimique et la cryoscopie du lait. Journ. Pharm. Chim. 21 pag. 577—91. Ref. Zeitschr. f. Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln 1906.

Majocco[1]) gibt als Mittel der Gefrierpunktserniedrigung der Kuhmilch $\triangle = 0{,}53^0$ an. Nach ihm hat die Morgenmilch eine größere Gefrierpunktserniedrigung als die Abendmilch. Abrahmung, Sterilisation und Pasteurisation sind ohne Einfluß auf den Gefrierpunkt. Beim Kochen nimmt die Gefrierpunktserniedrigung der Milch durch Verlust an Wasser im Verhältnis der verdampften Wassermenge zu. Nach Zusatz verschiedener Sabstanzen tritt eine Erhöhung der Gefrierpunktserniedrigung der Milch ein und zwar bei:

Kochsalz	(1 gr. auf 1 l Milch)	um	$0{,}073^0$
Natr. bicarb.	„	„	$0{,}043^0$
Natr. salicyl.	„	„	$0{,}021^0$
Kaliumphosphat	„	„	$0{,}028^0$
Rohrzucker	„	„	$0{,}008^0$
Glycerin	„	„	$0{,}025^0$
Formalin	„	„	$0{,}034^0$

Nach den Untersuchungen von Finizio[2]) steht der Gefrierpunkt der Milch in keiner Beziehung zu ihrer Dichte. Die Menge des Fettes hat keinen Einfluß auf die Veränderung der Gefrierpunktserniedrigung, da die Butter sich in der Milch nur in suspendierter Form befindet. Die Menge des Kaseinogens und der Mineralsalze haben einen gewissen Einfluß, jedoch den größten Einfluß auf die Veränderung der Gefrierpunktserniedrigung hat die Laktose. Was den praktischen Nachweis der Wässerung der Milch anbelangt, so kommt Finizio zu dem Schluß, daß die kryoskopische Beobachtung nicht immer im Stande ist, eine geringe Wässerung zu erkennen und auch nicht bei größeren Wässerungen, wenn man mit Wasser zusammen eine Substanz zusetzt, die die Gefrierpunktserniedrigung der Milch erhöht.

Nach Ducros und Imbert[3]) schwankt die Gefrierpunktserniedrigung der Milch von $0{,}54^0$ $0{,}57^0$. Die Milch

[1]) Majocco, Ueber die Anwendung der Kryoskopie bei Milchanalysen. Giornale della R. società italiana d' igiene 27 pag. 409—16. Ref. Jahresber. über Tierchemie 1906 pag. 299.

[2]) Finizio, Wert der angewandten Kryoskopie in der Milchanalyse. La Pedriatia 13. pag. 580—92 Jahresber. ü. Tierchemie 1906 pag. 301.

[3]) Ducros und Imbert, Die physikalischen Konstanten der Milch. Bull. Sc. Pharm. 7. Ref. Milchwirtsch. Centralblatt 1905.

einer kranken Kuh zeigt eine Gefrierpunktserniedrigung $\triangle = 0{,}538^0$, die einer trächtigen $\triangle = 0{,}535^0$.

Henseval[1]) hat zur Vermeidung von Fehlern die Gefrierpunktsbestimmung stets mit 40—50 ccm Milch in einem größeren Gefrierröhrchen vorgenommen. Auf Grund seiner Versuche erklärt er die Kryoskopie für ein vorzügliches Verfahren zum Nachweis des Verwässerns der Milch, solange diese noch frisch ist, da gesäuerte, gekochte und pathologische Milch eine höhere Gefrierpunktserniedrigung aufweist.

Crispo[2]) hebt hervor, daß die Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung in Verbindung mit der chemischen Analyse der Milch eine völlige Sicherheit böte, um eine Verfälschung zu erkennen. Hinsichtlich der Bedeutung des Verfahrens bemerkt Crispo: Fütterung, Alter, Zeit und Stunde des Melkens sind ohne Einfluß auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes. Die Milch derselben Kuh kann bei zwei aufeinanderfolgenden Beobachtungen Unterschiede von $0{,}02^0$ aufweisen, hingegen ist der Wert der Gefrierpunktserniedrigung der gemischten Milch in der Praxis ein feststehender. Säuerung der Milch kann eine Erhöhung der Gefrierpunktserniedrigung bis zu $0{,}80^0$ bewirken. Crispo hat gefunden, daß bei Mastitis und verschiedenen anderen Krankheiten die Gefrierpunktserniedrigung bis zu $0{,}86^0$ anwachsen kann, wogegen Tuberkulose eine Verminderung bis zu $0{,}48^0$ zur Folge haben kann. Die Zufügung äquimolekularer, also isotonischer Lösungen kann ein Verwässern der Milch unkenntlich machen. So können 0,9%ige Kochsalz-, 1, 3%ige Natr. bicarbonic.-, 10%ige Zucker-, und 5%ige Glycoselösungen einen Zusatz von 5% Wasser verdecken, ohne daß die Prüfung der Milch auf ihren Geschmack hin eine Fälschung erkennen läßt.

---

[1]) Henseval, Das Eisverfahren zur Untersuchung des Verwässerns der Milch. Bull. du Service de Surveillance de la Fabrication et du Commerce des Denvées alimentaires 1904. Ref. Milchwirtsch. Centr. 1905.

[2]) Crispo, Die Untersuchung der Milch nach dem Eisverfahren. L' industrie laitière belge VI. 1905 Ref. Milchwirtschaftl. Centralbl. 1905.

Henderson[1]) hat für centrifugierte Milch im Durchschnitt eine Gefrierpunktserniedrigung $\triangle$ — 0,563° festgestellt.

Schmid[2]) füht aus, daß die Milch die gleiche molekulare Konzentration und den gleichen osmotischen Druck hat wie das Blut. Die Gefrierpunktserniedrigung der Milch weist eine Konstanz auf, die durch Nahrung, Alter, Rasse, Melkzeit nicht, wohl aber durch Nieren- und Euterkrankheiten gestört werden kann. Nach Schmid beträgt die Gefrierpunktserniedrigung der Sammelmilch 0,54°—0,57°.

Bonnema[3]) betont ebenfalls die Wichtigkeit der Gefrierpunktsbestimmungsmethode für die Erkennung eines Wasserzusatzes zur Milch. Als Mittel für den Gefrierpunkt der Milch hat Bonnema $\triangle$ = 0,555° gefunden.

Lucius[4]) bezeichnet für die Gefrierpunktserniedrigung der Milch sehr konstante Werte innerhalb der Grenzen von 0,539° und 0,552°, obwohl sich der Aschegehalt während dieser Zeit merklich geändert hat. Lucius bestätigt das gleichmässige Sinken der Gefrierpunktserniedrigung der Milch beim Verdünnen mit Wasser, und zwar erhält er für je 10% Wasserzusatz eine Abnahme um ca. 0,055°. Einmaliges Aufkochen der Milch erhöht die Gefrierpunktserniedrigung um 0,009°.

Bertozzi[5]) stellt als Gefrierpunktsdepression für Kuhmilch $\triangle$ = 0,545° —0,56°, für von einzelnen Tieren gewonnene Milch $\triangle$ = 0,540°—0,570° auf. Wenn die

---

[1]) Henderson, The physical chemistry of milk. Journ. of med. research. 10. 1903 Ref. Jahresber. ü. Tierchem. 1905 pag. 284.

[2]) Schmid, Die physikalischen Methoden der Milchuntersuchung mit spezieller Berücksichtigung der Bestimmung des Gefrierpunktes u. des elektrischen Leitvermögens. Protokoll und Bericht in der Jahresvers. d. Schweizer Vereins analyt. Chemiker in Chur 1905. Ref. Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- und Genussmitteln 1906.

[3]) A, A. Bonnema, Ueber die Bedeutung der Gefrierpunktsbestimmung bei der Milchuntersuchung und über abnorme Milch. Pharm. Weekblad 43. pag. 434 -44. Ref. Zeitschr. für Unters. von Nahrungs- u. Genussmitteln. 1907.

[4]) Lucius, Kryoskopie und Viskosität der Milch. Diss. Leipzig 1906.

[5]) Bertozzi, Anwendung der Kryoskopie zum Nachweis der Verfälschung der Milch. Internat. Kongress f. angewandte Chemie in Rom. Ref. Milchwirtsch. Centralbl. 1906.

Gefrierpunktserniedrigung ausserhalb der genannten Grenzen liegt, so ist die Milch als anormal anzusehen, mag dieses auf dem pathologischen Zustande des Tieres oder auf der schnell eingetretenen Gährung oder auf Zusatz von Wasser oder löslichen fremden Substanzen beruhen. Was die praktische Verwertung der Kryoskopie betrifft, so ist nach Bertozzi die Gefriermethode allein und auch noch nebenbei die Fettbestimmung nicht ausreichend, um ein sicheres Urteil über die unverfälschte Beschaffenheit der Milch zu erlangen, wohl aber als eine wesentliche Stütze zur Erkennung der Milchverwässerung anzusprechen und sollte daher immer zugleich mit der chemischen Analyse vorgenommen werden.

Ferd. Jean[1]) bringt zur Ausführung, dass die Kryoskopie sich besonders deswegen für den Nachweis von Milchverwässerungen eigne, weil die Stoffe, die den osmotischen Druck der Milch bedingen, also die Salze und Laktosen, in einem physiologischen molekularen Gleichgewicht zu einander stehen, während der Fettgehalt grossen Schwankungen unterworfen sei.

Nach A. Monvoisin[2]) entspricht die Gefrierpunktserniedrigung der tuberkulösen Milch Δ = 0,540° 0,575°, zeigt also keine wesentliche Veränderungen gegenüber normaler Kuhmilch.

Die von Fischer[3]) morgens, mittags und abends untersuchten Milchproben zeigen durchschnittlich eine Gefrierpunktserniedrigung Δ = 0,56°. Fischer rühmt die Gefriermethode 1.) wegen des sicheren Erkennens eines Wasserzusatzes von 10% an, auch bei fettreicher Milch, 2.) wegen der ziemlich grossen Genauigkeit und 3) wegen der leichten Ausführbarkeit.

---

[1]) Ferd. Jean, Refraktometrie und Kryoskopie zum Nachweis einer Milchverwässerung. L' industrie laitière 31. 1906. Ref. Milchwirtsch. Centralbl. 1907.

[2]) A. Monvoisin, Ueber die Zusammensetzung der tuberkulösen Milch. Revue générale du lait. 5. pag. 457–63 u. 492–98. Ref. Ber. über Tierchemie 1907. pag. 201.

[3]) Fischer, Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch durch die Gefrierpunktsbestimmung. Pharm. Ztg. 1908. Ref. Milchwirtsch. Centralblatt 1908.

Gelston-Atkins[1]) gibt die mittlere Gefrierpunktserniedrigung der Kuhmilch auf $\triangle = 0{,}55^0$ an mit einer Abweichung von $0{,}03^0$ nach oben oder unten.

Zangger[2]) bezeichnet ebenfalls die Gefrierpunktserniedrigung der normalen Milch als in engen Grenzen schwankend.

---

[1]) W. R. Gelston-Atkins, Der Gefrierpunkt der Milch. Chem. News. 77. Ref. Jahresber. über Tierchemie 1909 pag. 243.

[2]) H. Zangger, Die Verwendung neuer physikal-chemischer Methoden zur Milchuntersuchung vom sozial-medizinischen und physikalischen Standpunkte. Schweizer Archiv für Tierheilkunde 1908. Ref. Milchwirtsch. Centralbl. 1909.

Ueberblick über die Resultate der angeführten Autoren.

Untersucher	Grenzwerte	Mittelwerte
Dreser	0,55° —0,57°	
Beckmann	0,532°—0,586°	
Jordis		0,554°
Winter	0,55° —0,57°	0,552°
	0,54° —0,57°	
Bordas u. Génin	0,44° —0,56°	0,523°
	0,512°—0,529°	0,520°
Hamburger	0,551°—0,574°	0,561°
van der Laan	0,556°—0,583°	0,572°
Carlinfanti	0,55° —0,59°	
Koeppe	0,545°—0,580°	0,562°
Lam		0,567°
Hotz	0,551°—0,571°	0,557°
Parmentier u. Winter	0,54° —0,57°	0,55°
Nencki u. Podczaski	0,55° —0,56°	
Jacoangeli		0,581°
Bomstein	0,55° —0,57°	
Villejean	0,53° —0,57°	
Allemann	0,540°—0,571°	
Barthel	0,55° —0,57°	
Lajoux	0,54° — 0,58°	0,55°
Majocco		0,53°
Ducros u. Imbert	0,54° —0,57°	
Schmid	0,54° —0,57°	
Bonnema		0,555°
Lucius	0,539°—0,552°	
Bertozzi	0,545°—0,560°	
Fischer		0,56°
Gelston-Atkins	0,52° —0,58°	

Aus der vorstehenden Tabelle, die einen Gesamtüberblick über die Resultate der angeführten Autoren erleichtern soll, ist zu ersehen, daß die größte Anzahl der Beobachter eine ziemlich weitgehende Konstanz der Gefrierpunktserniedrigung der Milch gefunden hat. Sieht man von den stark abweichenden Resultaten von Bordas und Génin zunächst ab, so sind die äußersten Grenzen, zwischen denen sich die Werte für den osmotischen Druck der Milch bewegen, $\triangle -0{,}53^0$ und $\triangle -0{,}58^0$. Die meisten Untersucher erkennen die Gefriermethode als ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung der Milchverwässerung an.

Bordas und Génin bestritten die Brauchbarkeit der Methode, da sie bei ihren Versuchen in allzu weiten Grenzen schwankende Werte erhielten ($0{,}44^0$—$0{,}56^0$). Ihre später ausgeführten Versuche sprachen dagegen für eine ziemlich grosse Konstanz ($0{,}512^0$—$0{,}529^0$), doch blieben sie auch jetzt noch bedeutend unter der mittleren Gefrierpunktserniedrigung, wie sie die meisten übrigen Autoren fanden. Ponsot, mit dessen Hilfe die Versuche von Bordas und Génin ausgeführt wurden, glaubte, daß die Milch, die zur Untersuchung verwendet wurde, bereits gewässert war, eine Vermutung, die allerdings nach den gefundenen Werten sehr naheliegt. Andererseits wäre es möglich, daß die so stark abweichenden Resultate auf fehlerhafter Ausführung der Bestimmungen beruhen. Nach Nernst und Abegg[1]) u. a. hat die Methodik der Gefrierpunktsbestimmung einen großen Einfluß auf die Resultate. So ist die richtige Temperatur der Kältemischung für genaue Resultate von größter Bedeutung, indem zu niedrige Temperaturen den Wert für die Gefrierpunktserniedrigung herabsetzen. Differenzen in dem Betrage der jedesmaligen Unterkühlung, nicht ausdauerdes oder unregelmässiges Rühren mit dem Plattindraht u. s. w. beeinflussen ebenfalls die Gefrierpunktserniedrigung. Endlich können natürlich durch Verwendung falscher oder mangelhaft funktionierender Thermometer grobe

[1]) Nernst und Abegg, über den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen. Zeitschr. für physikal. Chemie 1894 cit. n. Hamburger.

Fehler bedingt werden. Es ist daher durchaus erforderlich, daß jeder Autor möglichst eingehende Angaben über die von ihm bei der Gefrierpunktsbestimmung befolgte Methodik macht. Leider ist das bei den bisher vorliegenden Werten für die Gefrierpunktserniedrigung der Milch meistens nicht geschehen.

So haben auch Bordas und Génin keinerlei Angaben über die von ihnen angewandte Technik gemacht, sodaß keine Möglichkeit besteht, die von Bordas und Génin erhaltenen Resultate auf etwa bei der Ausführung der Bestimmungen gemachte Versuchsfehler hin, wie ich vorhin einige genannt habe, zu prüfen.

Ponsot hielt die Anwendung der Methode zur Ausübung der Milchkontrolle deswegen für ungeeignet, weil bei den von Winter angegebenen Schwankungen der Gefrierpunktserniedrigung von 0,02° immerhin eine Verwässerung von 4—5% unbemerkt vorgenommen werden könne. Dieses Bedenken kann man jedoch als hinfällig betrachten, wenn man erwägt, daß einmal eine Verwässerung der Milch in einer Höhe von 4—5% dem Fälscher verhältmässig nur einen ziemlich geringen Gewinn bringen würde, andererseits der Fälscher selbst vor und nach dem Verwässern eine Gefrierpunktsbestimmung der Milch vornehmen müßte, um zu verhüten, daß die Gefrierpunktserniedrigung der Milch, die unverfälscht eine ziemlich niedrige Gefrierpunktsdepression aufweist, nach Zusatz von 5% Wasser die niedrigste Grenze überschreitet.

Auch Villejean sprach der Methode ihre Bedeutung ab. Denn da mit Hilfe derselben der Fettgehalt und somit eine etwaige Entrahmung nicht ermittelt werden könnte, wäre die Methode auch nicht imstande, den Nährwert der Milch anzugeben. Es ist selbstverständlich, daß auf Grund der Gefrierpunktsbestimmung nicht der Nährwert einer Milch beurteilt werden kann, da ja, wie oben ausgeführt, wertvolle Bestandteile der Milch, wie das Eiweiß und das Fett, den Gefrierpunkt wenig oder garnicht beeinflussen. Eine derartige Beurteilung einer Milch wird natürlich immer nur

auf Grund einer ausführlichen chemischen Analyse möglich sein. Bei der Bewertung der Gefrierpunktsbestimmung für die Milchkontrolle kommt es natürlich nur darauf an, ob die Methode geeignet ist, Verfälschungen der Milch durch Wasserzusatz nachzuweisen.

Obwohl also die Mehrzahl der Autoren sich für die Brauchbarkeit der Gefrierpunktsbestimmung bei der Kontrolle der Milch ausgesprochen haben, und begründete Einwände dagegen nicht vorliegen, scheint doch die Methode bisher den ihr gebührenden Platz in der Milchuntersuchung nicht erobert zu haben. Die üblichen Werke über Milchuntersuchung, besonders die neueren (Jahrganges), so z. B. Sommerfeld, Handbuch der Milchkunde, Wiesbaden 1909, führen die Methode der Gefrierpunktsbestimmung zwar an, heben aber den Wert derselben garnicht oder nur sehr ungenügend hervor. Die polizeilichen Vorschriften erwähnen die Methode überhaupt nicht. Vielleicht mögen Bedenken hinsichtlich einer genügenden Konstanz des Gefrierpunktes normaler Milch hierfür die Ursache sein. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Rosemann habe ich daher im physiologischen Institut der Westfäl. Wilhelms-Universität in Münster unter Einhaltung einer bestimmten einwandfreien Methodik ein große Anzahl von Proben nachweislich unverfälschter, so wie auch absichtlich gewässerter und entrahmter Milch, endlich auch Proben von Milch erkrankter Kühe auf ihren Gefrierpunkt untersucht, um ein Urteil über den Wert der Methode für die Milchkontrolle zu gewinnen.

Technik der Ausführung.

Für die Gefrierpunktsbestimmungen kam der Beckmann'sche Apparat in Anwendung. Als Kältemischung diente fein zerschlagenes Eis und Viehsalz, und zwar wurde dieselbe stets auf einer Temperatur von —3° bis —5° C. gehalten. Das Thermometer war ein Beckmann'sches Thermometer und in hundertstel Grade geteilt; die tausendstel Grade wurden mit Hilfe einer Lupe abgeschätzt. Die Bestimmungen wurden an 10—15 ccm Milch ausgeführt. Vor Beginn der eigentlichen Bestimmung ließ ich die zu untersuchende Flüssigkeit in der Kältemischung selbst gefrieren und ermittelte so ganz grob und ungefähr den Gefrierpunkt, um für die nun folgende genaue Bestimmung einen Anhalt zu haben. Bei dieser wurde dann, um eine schnellere Abkühlung herbeizuführen, das Gefrierrohr mit der darin befindlichen Flüssigkeit zunächst direkt in die Kältemischung getaucht und in dieser unter anhaltendem Rühren mit dem Platindraht solange belassen, bis der Quecksilberfaden ungefähr die Stelle des zu erwartenden Gefrierpunktes erreicht hatte. Alsdann wurde das Gefrierröhrchen, nachdem es von außen trocken gerieben, in den Luftmantel des Apparates gesetzt und unter weiterem dauernden Rühren eine Unterkühlung um 1° C. herbeigeführt. Jetzt wurde die Unterkühlung durch Impfung mit einem Eiskryställchen unterbrochen, während des nun folgenden Steigens der Quecksilbersäule dauernd gleichmässig weitergerührt und schliesslich die höchste von der Quecksilbersäule erreichte Stelle abgelesen. Alsdann wurde das Gefrierrohr aus dem Luftmantel wieder entfernt und die gefrorene Flüssigkeit vollständig zum Auftauen gebracht. Die Bestimmungen wurden zwei bis dreimal wiederholt und der mittlere Wert als Gefrierpunkt angenommen. Die Werte der Einzelbestimmungen differierten von einander im Höchstfalle um 0,007° C., in der Mehrzahl der Fälle jedoch nur um 0,003—0,004° C. An jedem Tage wurde zu Beginn und zu Ende der Untersuchungen der Gefrierpunkt des destillierten Wassers festgestellt; die Differenz der für die beiden Flüssigkeiten — das destillierte Wasser und die zu untersuchende Milch — gefundenen Werte ergab die gesuchte Gefrierpunktserniedrigung der letzteren.

Ort und Zeit der Entnahme der Milchproben.

Die Fütterung der Kühe, von denen die untersuchten Milchproben stammten, bestand in Verabreichung von gutem Heu, Häcksel, Runkelrüben und Kleientränke. Zum großen Teile entstammen die Proben aber auch Kühen, die außer Heu und Häcksel Branntweinschlempe als Futter erhielten. Es sei hier gleich bemerkt, was bei der Anführung meiner Versuche keine besondere Berücksichtigung gefunden hat, daß in der Art der Fütterung in keiner Weise irgend ein Einfluß auf die Gefrierpunktserniedrigung der Milch bemerkt worden ist. Die Milchproben wurden morgens und abends direkt aus dem Euter in luftdicht schließende Flaschen und zwar zu Anfang und zu Ende des Melkens je eine Probe, unter meiner persönlichen Aufsicht hineingemolken, sodaß ich mich berechtigt fühle zu behaupten, stets unverfälschte Milchproben erhalten zu haben. Von der Milchentnahme bis zur Untersuchung vergingen durchschnittlich fünf bis fünfzehn Stunden. Die Zahl der von mir untersuchten einzelnen Milchproben beträgt 140, dazu kommen noch 26 Untersuchungen, die von Herrn Prof. Rosemann früher ausgeführt worden sind.

Untersuchung der Milch von gesunden Kühen.

Kuh	Rasse	Alter Jahre	Dauer der Laktation Monat	Spez. Gew.	△ der Morgenmilch entzogen im Anfg. des Melkens	△ der Morgenmilch entzogen zu Ende des Melkens	△ der Abendmilch entzogen im Anfg. des Melkens	△ der Abendmilch entzogen zu Ende des Melkens	Bemerkungen
1	Münsterländ. Niederungsrasse	4	8	1,030	0,529				
				1,029		0,540			
				1,030			0,530		
				1,030				0,547	
2	„	5	9	1,031	0,555				
				1,033		0,557			
				1,030			0,556		
				1,030				0,559	
3	„	6	7	1,032	0,558				
				1,030		0,557			
				1,031			0,539		
				1,030				0,549	
4	„	2	1	1,034	0,549				Colostrum
				1,024		0,560			
				1,034			0,557		
				1,025				0,552	
5	Ostfriese	8	6	1,031	0,557				
				1,028		0,560			
				1,031			0,562		
				1,027				0,563	
6	Münsterländ. Niederungsrasse	6	1	1,033	0,555				
				1,030		0,562			
				1,032			0,560		
				1,033				0,560	
7	„	3	7	1,030	0,555				
				1,030		0,543			
				1,031			0,539		
				1,031				0,542	
8	„	4	10	1,032	0,541				
				1,030		0,555			
				1,035			0,550		
				1,031				0,540	

Kuh	Rasse	Alter Jahre	Dauer der Laktation Monat	Spez. Gew.	△ der Morgenmilch entzogen im Anfg. des Melkens	△ der Morgenmilch entzogen zu Ende des Melkens	△ der Abendmilch entzogen im Anfg. des Melkens	△ der Abendmilch entzogen zu Ende des Melkens	Bemerkungen
9	Münsterländ. Niederungsrasse	6	10	1,033	0,551				
				1,032		0,553			
				1,032			0,551		
				1,032				0,554	
10	„	8	9	1,030	0,548				
				1,030		0,559			
				1,028			0,551		
				1,030				0,560	
11	„	5	4	1,027	0,550				
				1,030		0,553			
				1,028			0,561		
				1,032				0,549	
12	„	5	9	1,028	0,550				
				1,030		0,553			
				1,028			0,549		
				1,032				0,561	
13	„	10	11	1,030	0,546				
				1,029		0,544			
				1,030			0,548		
				1,030				0,551	
14	Holländer	7	9	1,032	0,538				
				1,030		0,547			
				1,033			0,542		
				1,031				0,559	
15	„	3	6	1,033	0,558				
				1,030		0,561			
				1,033			0,558		
				1,032				0,562	
16	Ostfriese	5	10	1,030	0,556				
				1,028		0,556			
				1,031			0,557		
				1,029				0,563	

Kuh	Rasse	Alter Jahre	Dauer der Laktation Monat	Spez. Gew.	△ der Morgenmilch entzogen im Anfg. des Melkens	△ der Morgenmilch entzogen zu Ende des Melkens	△ der Abendmilch entzogen im Anfg. des Melkens	△ der Abendmilch entzogen zu Ende des Melkens	Bemerkungen
17	Münsterländ. Niederungsrasse	6	5	1,029	0,558				
				1,030		0,562			
				1,028			0,569		
				1,027				0,561	
18	„	4	9	1,030	0,540				
				1,029		0,544			
				1,030			0,537		
				1,028				0,550	
19	„	4	1	1,036	0,568				
				1,034		0,558			Colostrum
				1,035			0,558		
				1,030				0,555	
20	„	9	5	1,028	0,556				
				1,027		0,556			
				1,030			0,555		
				1,029				0,559	
21	„	7	1	1,030	0,548				
				1,025		0,545			„
				1,028			0,563		
				1,025				0,557	
22	„	6	7	1,029	0,529				
				1,030		0,531			
				1,029			0,529		
				1,027				0,537	
23	„	2	2	1,028	0,548				
				1,029		0,563			
				1,028			0,565		
				1,028				0,550	
24	Holländer	7	3	1,030	0,552				
				1,029		0,559			
				1,031			0,557		
				1,028				0,545	

Kuh	Rasse	Alter	Dauer der Laktation	Spez. Gew.	△ der Morgenmilch entzogen		△ der Abendmilch entzogen		Bemerkungen
					im Anfg. des Melkens	zu Ende des Melkens	im Anfg. des Melkens	zu Ende des Melkens	
		Jahre	Monat						
25	Münsterländ. Niederungsrasse	10	2	1,029	0,560				
				1,031		0,562			
				1,031			0,565		
				1,030				0,568	
26	„	12	11	1,027	0,569				
				1,028		0,567			
				1,029			0,557		
				1,029				0,563	
27	„	8	10	1,030	0,537				
				1,028		0,548			
				1,027			0,533		
				1,030				0,538	
28	„	4	8	1,031	0,533				
				1,028		0,536			
				1,034			0,535		
				1,027				0,539	
29	„	9	7	1,032	0,544				
				1,029		0,552			
				1,034			0,558		
				1,030				0,562	
30	Holländer	10	9	1,028	0,538				
				1,027		0,539			
				1,028			0,542		
				1,030				0,546	
31	„	9	8	1,027	0,540				
				1,027		0,539			
				1,032			0,541		
				1,028				0,536	
32	Münsterl. Niederungsrasse	6	7	1,031	0,551				
				1,030		0,560			
				1,030			0,555		
				1,028				0,557	

Kuh	Rasse	Alter Jahre	Dauer der Laktation Monat	Spez. Gew.	△ der Morgenmilch entzogen im Anfg. des Melkens	△ der Morgenmilch entzogen zu Ende des Melkens	△ der Abendmilch entzogen im Anfg. des Melkens	△ der Abendmilch entzogen zu Ende des Melkens	Bemerkungen
33	Münsterländ. Niederungsrasse	4	7	1,032	0,543				
				1,028		0,548			
				1,030			0,543		
				1,032				0,549	
34	„	4	6	1,030	0,552				
				1,031		0,554			
				1,031			0,557		
				1,029				0,553	
35	„	12	4	1,028	0,559				
				1,029		0,561			
				1,029			0,552		
				1,031				0,557	

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Milch nicht eine feststehende, stets gleichmäßige Zusammmensetzung hat, daß vielmehr der Gehalt der Milch an festen und flüssigen Stoffen in ziemlich weiten Grenzen schwankt. Klimmer[1]) gibt folgende Zusammenstellung über die Schwankungen in der prozentualischen Zusammensetzung der Milch:

		Differenz
Wasser	83—89,44%	6,44%
Trockensubstanz	10,56—17 %	6,44%
Kasein	2—5 %	3 %
Albumin	0,39— 0,95%	0,56%
Fett	1,55—12,—%	10,45%
Michzucker	4— 5,81%	1,81%
Asche	0,35— 1,21%	0,86%

Diese Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch werden von verschiedenen Faktoren bedingt.

[1]) Klimmer, Archiv für Tierheilkunde Bd. 26. pag. 52.

Schon die Rasse zeigt einen unverkennbaren Einfluß auf den Gehalt der Milch an festen Stoffen, indem man bei den meisten Niederungsrassen zwar einen großen Milchertrag, aber eine an Fett und übrigen festen Stoffen ärmere Milch findet als bei Höhenrassen, die einen geringeren Milchertrag liefern.

Ferner ist von Einfluß auf die Zusammensetzung der Milch die Laktationsdauer. Kühn[1]) stellte dementsprechende Versuche an, aus deren Resultaten König[2]) schloß, daß der Gehalt an Trockensubstanz und Fett in den ersten 4 Monaten nach dem Kalben sich in ungefähr gleicher Höhe erhalte, um vom 5. Monat an besonders in den letzten Monaten, deutlich zu steigen.

Im Bezug auf die Melkzeit übertrifft die Abendmilch an Fettgehalt die Morgenmilch. Die bestehenden Unterschiede haben nach Fleischmann[3]) nur darin ihren Grund, daß zwischen den einzelnen Melkzeiten verschieden lange Zwischenräume liegen.

Die letzte ermolkene Milch pflegt bei weitem fettreicher zu sein als die erste. Cotta und Clark[4]) fingen ein Gemelk in einzelnen Teilen auf und fanden Unterschiede im Fettgehalt von 1,33% (erster Anteil) bis 11,50% (letzter Anteil).

Als weitere wichtige Faktoren für den Gehalt der Milch an festen Stoffen kommen in Betracht Alter, Fütterung, Pflege und Gesundheitszustand des Tieres.

Es wäre also wohl anzunehmen, daß die Gefrierpunktserniedrigung der Milch größeren Schwankungen ausgesetzt wäre. In Uebereinstimmung mit der Mehzahl der früheren Autoren haben jedoch auch meine Untersuchungen ergeben, daß der Gefrierpunkt der Milch nur in verhältnismäßig engen Grenzen schwankt. Nach den obigen Tabellen liegt der

---

[1]) Kühn, Milchztg. 1883, 18 pag. 922, cit. n. König, Chem. d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel Bd. 2. 1904 pag. 604.

[2]) König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel Bd. 2. Berlin. 1904.

[3]) Fleischmann, Lehrbuch der Milchwirtschaft 3. Auflage Leipzig 1901.

[4]) Cotta und Clark, Jahresber. ü. Tierchemie 1889. pag. 177.

Wert der Gefrierpunktserniedrigung der Milch zwischen 0,529° und 0,569°. Eine bessere Vorstellung über die Häufigkeit der einzelnen Werte gibt die folgende Tabelle; in derselben ist für die verschiedenen Werte von △, steigend um jedesmal 0,005°, die Zahl der Milchproben, bei denen sie gefunden wurden, angegeben und in der letzten Kolumne diese Zahl in Prozenten der Gesamtzahl der untersuchten Milchproben angegeben.

△	Zahl der Milch-proben	%
0,529°	3	2
0,530°—0,535°	5	3,5
0,536°—0,540°	17	12
0,541°—0,545°	13	9,3
0,546°—0,550°	20	14,3
0,551°—0,555°	23	16,4
0,556°—0,560°	35	25
0,561°—0,565°	19	13,6
0,556°—0,569°	5	3,5

Nur drei Milchproben =2% der Gesamtzahl weisen eine Gefrierpunktserniedrigung △ — 0,529° auf, 5 Proben =3,5% schwanken zwischen 0,530° und 0,535°, ebenfalls 5 Proben = 3,5% zwischen 0,566° und 0,569°. Da man bei dieser geringen Anzahl von Proben, zusammen 9% der Gesamtzahl, wohl annehmen darf, daß es sich dabei um außergewöhnliche Vorkommnisse handelt, meistens aber aber eine Milch nicht diese äußersten Grenzen der Gefrierpunktserniedrigung aufweisen würde, so kann man als gewöhnliche Grenzen für die Gefrierpunktsdepression der Kuhmilch △ — 0,536° und △ — 0,565° ansehen. Innerhalb dieser Grenzen finden sich die Werte zwischen 0,556° und 0,560° verhältnismäßig am häufigsten, nämlich in 35 Fällen — 35% der Gesamtzahl, darunter wiederum am häufigsten der Wert 0,557°, den ich in 11 Proben beobachtete. Ich halte es jedoch nicht für angebracht, irgend einen

bestimmten Wert als die normale Gefrierpunktserniedrigung der Kuhmilch aufzustellen. Der Wert kann unter durchaus normalen Verhältnissen in den oben angegebenen Grenzen schwanken.

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Gefrierpunktserniedrigung der zu Anfang des Melkens entzogenen Milchmenge durchweg kleiner ist als die Gefrierpunktserniedrigung der zu Ende des Melkens entzogenen Milch.

Ebenso zeigt gewöhnlich, wenn auch nicht immer, die Abendmilch eine größere Gefrierpunktserniedrigung als die Morgenmilch.

Da nun die zu Ende des Melkens entzogene Milch fettreicher ist als die zu Anfang dem Euter entnommene und ebenso auch die Abendmilch die Morgenmilch an Fettgehalt übertrifft, so hat es demnach den Anschein, als ob eine Beziehung zwischen dem höheren Fettgehalt und der größeren Gefrierpunktserniedrigung bestände; da jedoch, wie oben ausgeführt, das Fett als nur suspendierte und nicht gelöste Substanz jedenfalls keinen direkten Einfluß auf die Gefrierpunktserniedrigung der Milch haben kann, so ist eine Erklärung für diese Erscheinung zunächst nicht zu geben. Hamburger[1]), der ungefähr zu denselben Resultaten gelangt, glaubt, daß mit dem Rahm auch viele osmotisch wirksame Stoffe emporsteigen. (?)

Die Gefrierpunktserniedrigung der Milch von ein und derselben Kuh, sowohl im Vergleich der zu Anfang des Melkens erhaltenen Milch zu der am Ende entzogenen als auch im Vergleich der Abendmilch zur Morgenmilch, kann ziemlich erhebliche Schwankungen aufweisen und zwar bis zu einer Höhe von 0,017° bezw. 0,021°.

Das spezifische Gewicht, welches in der Tabelle zwischen 1,027 und 1,034 variiert, — das des Colostrums lasse ich wegen der für dasselbe bestehenden besonderen physikalischen Verhältnisse unberücksichtigt — zeigt in

---

[1]) Hamburger, Osmotischer Druck und Jonenlehre in den medizinischen Wissenschaften. Bd. 2. Wiesbaden 1904. pag. 448 ff.

keiner Weise irgend eine Beziehung zum osmotischen Druck der Milch.

Schließlich auch sind Rasse, Alter und Laktationsdauer der Kühe für die Gefrierpunktserniedrigung der Milch ohne besondere Bedeutung.

Auch die Kolostralmilch zeigt keine Besonderheiten, sondern der osmotische Druck derselben bewegt sich vielmehr im Rahmen der Werte der Gefrierpunktserniedrigung normaler Milch.

Gefrierpunktserniedrigungen normaler Milch,
bestimmt von Herrn Prof. **Dr. Rosemann.**

Kuh	Rasse	Alter Jahr	gekalbt	Dauer der Laktation Monat	△
1.	Holländer	7	Juni 1901	9	0,535
2.	„	6	Juli 1901	8	0,540
3.	„	9	April 1901	11	0,552
4.	„	8	April 1901	11	0,553
5.	„	5	September 1901	6	0,543
6.	„	3	September 1901	6	0,536
7.	„	5	Dezember 1901	3	0,540
8.	„	3	Juni 1901	9	0,535
9.	„	3	Mai 1901	10	0,548
10.	„	4	April 1901	11	0,538
11.	„	5	April 1901	11	0,554
12.	„	5	Mai 1901	10	0,549
13.	„	4	Juni 1901	9	0,549
14.	„	6	November 1901		0,549
15.	„				0,546
16.	„				0,557
17.	„				0,550
18.	„				0,559
19.	„				0,555
20.	„				0,560
21.	„				0,554
22.	„				0,551
23.	„				0,566
24.	„				0,539
25.	„				0,535
26.	„				0,538

Herr Prof. Dr. Rosemann hat mir in liebenswürdiger Weise gestattet, eine Anzahl von Gefrierpunktbestimmungen, die derselbe vor mehreren Jahren vorgenommen hatte, in dieser Arbeit in vergleichender Weise zu verwerten.

Die hier angeführten Resultate weisen fast die gleiche Konstanz auf wie die meinigen. Denn der osmotische Druck ist hier Schwankungen von $0{,}535^0$—$0{,}566^0$ unterworfen, fast genau übereinstimmend mit den von mir in der überwiegenden Zahl von Milchproben gefundenen Grenzwerten. Einflüsse von Rasse, Alter oder Laktationsdauer auf die Gefrierpunktserniedrigung der Milch sind ebenfalls nicht festzustellen.

Untersuchungen der Milch von kranken Kühen.

Kuh	Rasse	Alter Jahre	△	Krankheit	Aussehen und Konsistenz der Milch	Bemerkungen
1	Ostfriese	10	0,541	Mastitis interstit. chron.	Gelbl. weisse Farbe, Konsist. schleimig, eitrig u. flockig.	
2	„	7	0,561	Mastitis parenchym.	Mit Flocken vermischt	Fieberfrei △d. Milch aus dem ges. Viertel 0,554
3	„	6	0,569	Mastitis parenchym.	dickflockig, schleimig.	
4	„	12	0,568	Mastitis catarrh. acuta	wässrig mit Flocken vermischt	Temp. 40,5° C.
5	„	6	0,525	Blutung ins Eutergewebe	wässrig mit Blutgerinnsel	
6	„	7	0,572	Mastitis parenchym.	schleimig-flockig	Temp. 39,9° C.
7	„	3	0,553	Metritis, Retentio secund.	wie normale Milch	Temp. 40,0° C.
8	Holländer	5	0,543	Trommelsucht	„	fieberfrei
9	„	7	0,541	chron. Darmkatarrh	„	„
10	„	3	0,543	Metritis, Retentio secund.	„	Temp. 40,8° C.
11	Münsterl. Niederungsrasse	4	0,551	septische Darmentzündung.	„	Temp. 41,5° C.
12	„	5	0,540	Fluor albus, Verd. auf Tub.	„	Temp. 39,3° C.
13	„	8	0,550	Peritonitis acuta	„	Temp. 39,6° C.
14	„	6	0,565	Mastitis parench.	„	ausgeheilt

Die Resultate von Nr. 7—13 ergeben, daß eutergesunde Kühe, die verändertes Allgemeinbefinden bezw. anderweitige Erkrankungen zeigen, eine Milch zu liefern imstande sind, die nach dem Ergebnis der Gefrierpunktsbestimmung nicht verändert ist, sondern sich vielmehr im Rahmen der

Untersuchungsbefunde von Milch gesunder Kühe bewegt, wobei auch eventuell fieberhafte Erkrankungen der Tiere ohne Einfluß auf den Gefrierpunkt sind.

Was das Verhalten der Milch bei Eutererkrankungen anbetrifft, so ergeben die vorliegenden Zahlen ein Schwanken der Gefrierpunktserniedrigung von $0{,}541^0$– $0{,}572^0$. Die Werte können also die Grenzwerte für normale Milch sowohl nach oben wie nach unten überschreiten; doch scheint häufiger ein höherer als ein niedrigerer Wert vorzukommen.

△ der verdünnten Milch.

1. Eigene Bestimmungen.

Nr.	unverdünnt	10% Wasser	20% Wasser	30% Wasser	40% Wasser	50% Wasser
1	0,565	0,510	0,459	0,419	0,390	0,368
2	0,550	0,497	0,450	0,412	0,382	0,355
3	0,559	0,505	0,461	0,422	0,378	0,359
4	0,541	0,482	0,441	0,416	0,385	0,357
5	0,553	0,501	0,461	0,430	0,401	0,375

2. Bestimmungen des Herrn Prof. Dr. Rosemann.

Nr.	unverdünnt	10% Wasser	20% Wasser	30% Wasser	40% Wasser	50% Wasser
1	0,553	0,503	0,453	0,431	0,396	0,396
2	0,546	0,495	0,453	0,414	0,385	0,362
3	0,535	0,488	0,446	0,410	0,385	0,359
4	0,553	0,499	0,456	0,419	0,391	0,362
5	0,559	0,503	0,459	0,418	0,389	0,367
6	0,566	0,511	0,465	0,427	0,399	0,369
7	0,545	0,490	0,447	0,411	0,378	0,355

Da ein geringerer Zusatz von Wasser zur Milch als 10% dem Fälscher wohl kaum den erhofften Gewinn bringen würde, so habe ich auch von einer Untersuchung schwächerer Verdünnungen abgesehen. Wie die Tabelle ergibt, erniedrigt sich die Gefrierpunktsdepression im Verlauf der Verdünnungen mit Wasser nicht in gleichmäßiger Weise. Während ein Zusatz von 10% Wasser zur Milch die Gefrierpunktserniedrigung um ca. 0,050° vermindert, sinkt die Gefrierpunktserniedrigung der Milch nach den verstärkten Verwässerungen in immer geringeren Masse. Dieses Verhalten erklärt sich folgendermaßen:

Setzt man zu 100 ccm einer 0,9%igen Kochsalzlösung erst 10, dann 20, 30, 40 und schließlich 50 ccm Wasser

zu, so wird der Prozentgehalt des Kochsalzes in den einzelnen Verdünnungen sich folgendermaßen verhalten.

In 100 ccm Flüssigkeit 0,90% Na Cl
„ 110 „ „ 0,82 „ „ „
„ 120 „ „ 0,75 „ „ „
„ 130 „ „ 0,69 „ „ „
„ 140 „ „ 0,64 „ „ „
„ 150 „ „ 0,60 „ „ „

Es sinkt also auch hier der Prozentgehalt des Kochsalzes bei zunehmender Verdünnung in immer geringerem Maße. Da die Gefrierpunktserniedrigung der Milch von der Konzentration der in ihr enthaltenen gelösten Stoffe abhängt (vergl. oben Boyle-Mariotte'sches Gesetz) und diese, wie aus dem Beispiel der Kochsalzlösung ersichtlich, bei fortschreitender Verdünnung in immer geringeren Maße abnimmt, so ist das Verhalten der Gefrierpunktserniedrigung der Milch bei Verdünnung verständlich. Natürlich kommt aber auch die veränderte Dissociation der Elektrolyte der Milch bei stärkerer Verdünnung in Betracht.

Herr Prof. Dr. Rosemann hat mir freundlichst von ihm selbst ausgeführte Gefrierpunktsbestimmungen über Milchverdünnungen mit Wasser überlassen. Dieselben zeigen bei einer Verwässerung von 10% eine Verminderung der Gefrierpunktserniedrigung der Milch von durchschnittlich 0,055°. Im Uebrigen zeigt auch bei diesen Versuchen die Gefrierpunktsdepression der Milch im Verhältnis zur Verwässerung dasselbe Verhalten wie bei den meinigen.

Zusatz von fremden Stoffen zur Milch.

Nr.	Zusatz	Stärke des Zusatzes auf 1 Ltr. Milch	△ der reinen Milch	△ der mit Zusatz versehenen Milch	Differenz
1	Kochsalz	1,0 g	0,550	0,617	0,067
2	„	„	0,539	0,592	0,053
3	„	„	0,544	0,594	0,050
4	Rohrzucker	„	0,533	0,568	0,035
5	„	„	0,541	0,563	0,022
6	Natr. bicarbonic.	2,0 g	0,543	0,626	0,083
7	„	1,0 g	0,552	0,589	0,037
8	Glycerin	2,0 g	0,543	0,620	0,077
9	„	1,0 g	0,537	0,567	0,030

Gegenüber der Tatsache, daß durch Zufügung von Wasser zur Milch die Gefrierpunktserniedrigung vermindert wird, kann andererseits durch Zusetzen fremder Substanzen zur Milch die Gefrierpunktserniedrigung gesteigert werden, sodaß es also möglich wäre, daß eine etwaige Verwässerung von Milch durch einen entsprechenden Zusatz unentdeckt bleiben kann, auch wenn diese so gefälschte Milch mit Hilfe der Gefrierpunktsbestimmungsmethode untersucht wird.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß ein Zusatz von 1‰ Kochsalz eine durchschnittliche Erhöhung der Gefrierpunktserniedrigung der Milch um 0,058° hervorruft. Da ein Zusatz von 10% Wasser zur Milch die Gefrierpunktsdepression um ca. 0,055° herabdrückt, so könnte eine dementsprechende Verfälschung der Milch durch einen Zusatz von 1‰ Kochsalz bei Anwendung dieser Methode unbemerkt bleiben.

Nimmt man für einen Zusatz von 1‰ Natr. bicarb. als Mittel eine Erhöhung der Gefrierpunktserniedrigung um 0,040° an, so würde dies etwa eine 8%ige Verwässerung verdecken. Für Glycerin bestehen ungefähr dieselben Verhältnisse wie für Natriumbicarbonat.

Die durchschnittliche Erhöhung der Gefrierpunktserniedrigung bei Rohrzuckerzusatz beträgt in einer Höhe von 1‰ 0,028°, was eine Verwässerung der Milch in Höhe von 5% unkenntlich machen würde.

Es könnte also eventuell ein geschickter Fälscher bei Wässerung der Milch durch Zufügung derartiger Substanzen die Gefrierpunktserniedrigung auf dem normalen Werte erhalten. Wenn auch eine derartige Fälschung theoretisch allerdings denkbar wäre, so dürfte sie doch praktisch wegen der Schwierigkeit der Ausführung kaum ernstlich in Betracht kommen.

Versuche mit Magermilch.

Nr.	△ der Magermilch	Spez. Gewicht	Zusetzen von Wasser bis zum spez. Gewicht:	△
1.	0,548	1,033	1,029	0,489
2.	0,539	1,035	1,031	0,486
3.	0,552	1,032	1,029	0,504
4.	0,540	1,033	1,030	0,488

Für einen Milchfälscher ist es ein Leichtes, entrahmter, mithin spezifisch schwerer gewordener Milch durch Zusatz von Wasser wieder das normale spezifische Gewicht zu geben, das ja jeder Produzent an einer Senkwage selbst kontrollieren kann, sodaß also auf dem Wege der Bestimmung des spezifischen Gewichts keine Milchverfälschung nachzuweisen ist. Um so leichter ermöglicht dies die Kryoskopie. Aus meinen obigen Versuchen ist folgendes zu ersehen:

Nach Zusatz von soviel Wasser zur Magermilch, bis das spezifische Gewicht von Vollmilch erreicht ist, weist der jetzt bestimmte Gefrierpunkt deutlich auf eine Verwässerung hin, und zwar auf eine solche in einer Höhe von ca. 10% da die durchschnittliche Differenz 0,054° beträgt.

Was die Gefrierpunktserniedrigung der Magermilch an und für sich betrifft, so halten sich die Werte innerhalb der Grenzen der Gefrierpunktserniedrigung der Vollmilch. Da das Fett einen direkten Einfluß auf die Gefrierpunktserniedrigung nicht hat, so ist dieses Verhalten ohne Weiteres selbstverständlich.

Schlußbetrachtung.

Die Gefrierpunktserniedrigung normaler Kuhmilch schwankt durchschnittlich von $\triangle = 0{,}536^0 - 0{,}565$, in den äußersten Grenzen von $\triangle = 0{,}529^0 - 0{,}569$. Die Fütterung, das Alter, die Rasse, sowie die Laktationsdauer der Kühe haben keinen Einfluß auf den osmotischen Druck der Milch. Auch die Kolostralmilch hat denselben Wert. Die von mir gefundenen Werte sind auf die von einzelnen Tieren gewonnene Milch zu beziehen. Mischmilch würde, wie auch viele Autoren gefunden haben, höchstwahrscheinlich noch engere Grenzen der Gefrierpunktserniedrigung aufweisen. Die Gefrierpunktsbestimmungsmethode verdient den Vorzug vor der Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Fettgehalts, weil diese beiden letzteren Werte auch unter normalen Verhältnissen größeren Schwankungen ausgesetzt sind, als es bei der Bestimmung des Gefrierpunktes der Fall ist. Selbst bei Erkrankungen der Tiere bestehen nur verhältnismäßig geringfügige Schwankungen der Gefrierpunktsdepression der Milch.

Es wäre daher wünschenswert, wenn in den amtlichen Verfügungen neben dem spezifischen Gewicht und dem Fettgehalt auch die Gefrierpunktserniedrigung als Charakteristikum einer normalen Milch aufgeführt würde. Die erstmalige Untersuchung durch den unteren Polizeibeamten wird sich natürlich beschränken müssen auf die leicht auszuführende grobsinnliche Prüfung und auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts. Wenn aber eine Milch auf Grund dieser Untersuchung oder aus anderen Gründen beanstandet und weiterer Prüfung zugewiesen ist, dann empfiehlt es sich, als nächste Untersuchungsmethode die Gefrierpunktsbestimmung anzuwenden. Dieselbe ist im Laboratorium sicher nicht schwerer auszuführen, als eine Fettbestimmung und erfordert sogar erheblich kürzere Zeit. Das Resultat ist aber von noch höherem Wert als die Fettbestimmung, da der Gefrierpunkt jedenfalls entschieden konstanter ist, als der Fettgehalt. Wird bei einer bean-

standeten Milch eine normale Gefrierpunktserniedrigung festgestellt, so ist mit großer Wahrscheinlichkeit die Milch als normal anzusehen. (Wegen der praktisch kaum in Betracht kommenden Verdeckung eines Wasserzusatzes durch gleichzeitigen Zusatz löslicher Substanzen s. oben.) Andererseits erlaubt die Feststellung einer unter der Norm liegenden Gefrierpunktserniedrigung mit großer Wahrscheinlichkeit die Entscheidung, daß die Milch verfälscht worden ist; der Grad der Wässerung kann annähernd angegeben werden. Entrahmen der Milch und nachträglicher Zusatz von Wasser bis zum normalen spezifischen Gewicht würde durch die Gefrierpunktserniedrigung mit Leichtigkeit festzustellen sein.

Selbstverständlich behalten die bisher bei der Milchkontrolle angewandten Methoden ihren Wert, die Methode der Gefrierpunktsbestimmung kann aber als eine wertvolle Bereicherung der Methodik der Milchkontrolle angesehen werden, und es ist dringend wünschenswert, daß sie in höherem Maße als bisher zur Erkennung von Fälschungen herangezogen wird.

Vorliegende Arbeit wurde im physiologischen Institute der Westfäl. Wilhelms-Universität in Münster angefertigt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. Rosemann gebührt für die vielen Anregungen und Ratschläge, mit denen er das Werden der Arbeit so wesentlich förderte, mein ehrerbietigster und herzlichster Dank, den ich hiermit auch an dieser Stelle zum Ausdruck bringe.

Ebenfalls spreche ich Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. König für die große Freundlichkeit, mit der er mich bei meinen Litteraturstudien unterstützt hat, an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und wärmsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Leo Pins, wurde geboren zu Dülmen (Kreis Coesfeld i. W.) am 20. Januar 1884 als Sohn des Herrn Herz Pins und seiner Frau Friederike geb. Blume. Ich gehöre der mosäischen Konfession an. Bis zu meinem 11. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule, dann die Rektoratschule zu Dülmen. Ostern 1900 bezog ich die Untersekunda des Königl. Gymnasiums zu Coesfeld, woselbst ich auch zu Ostern 1904 das Zeugnis der Reife erlangte, um mich alsdann dem Studium der Veterinärmedizin zu widmen. Das erste Semester verbrachte ich an der Königl. tierärztlichen Hochschule zu München, um mich dann nach Hannover zu wenden. An der dortigen tierärztlichen Hochschule legte ich im Februar 1906 die naturwissenschaftliche Prüfung ab und beschloß meine Fachstudien im Dezember 1908 mit dem tierärztlichen Staatsexamen. Seitdem war ich zur Vervollkommnung meiner praktischen Kenntnisse als Assistent bezw. Vertreter von praktischen Tierärzten tätig, bis daß ich im November 1909 vorliegende Arbeit in Angriff nahm.